Das System Vanadinsäure–Kupferoxyd–Kieselsäure als Mehrstoffkatalysator bei der Schwefelsäurebildung

---

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Rudolf Iwanowski

aus Hindenburg O/S

Referent: Prof. Dr. phil. B. Neumann

Korreferent: Dozent Dr. phil. habil. C. Kröger

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1934

1935

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

K 36921

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ **41**, 821 bis 834 (1935).

Die Wirksamkeit der Mehrstoffkatalysatoren beruht darauf, daß sie die Geschwindigkeit der Teilvorgänge, die den katalytischen Prozeß bestimmen, gegenüber den Einstoffkatalysatoren verändern. Eine Aktivatorwirkung liegt dann vor, wenn eine Erhöhung dieser Geschwindigkeit über den additiven Wert hinaus erfolgt. Beim Vermischen von Kontaktstoffen können nun je nachdem, ob diese Stoffe an dem Ablauf der katalytischen Teilprozesse chemisch mitbeteiligt sind oder nicht, folgende Fälle auftreten, wenn für die katalytische Beschleunigung des Prozesses eine starke Aktivierung der Gaskomponenten erforderlich ist, wie z. B. bei solchen Oxydationsreaktionen, bei denen im Endeffekt eine Spaltung der Sauerstoffmolekel erreicht wird:

1. Ein Oxyd, das nur durch die physikalischen Absorptionskräfte seiner Oberfläche auf die zu vereinigenden Gasmolekeln wirken kann, wird an und für sich wenig wirksam sein. Es wird in Mischungen mit einem zweiten Stoff, der durch chemische Wechselwirkung mit den zu katalysierenden Gasmolekeln die Vereinigung dieser beschleunigt, unter Umständen eine feinere Unterteilung dieses Stoffes bewirken können, und damit insgesamt geschwindigkeitssteigernd auf den Ablauf der Teilprozesse an dem zweiten Stoff wirken (Trägerwirkung).

2. Die beiden Stoffe können jeder für sich an der Wechselwirkung mit den zu katalysierenden Gasen beteiligt sein und werden dann auch meistens befähigt sein, untereinander resp. mit den sich bildenden Zwischenverbindungen chemisch zu reagieren, d. h. also neue Verbindungen oder Mischkristalle bilden.

An Einzelkatalysatoren sind nun die Geschwindigkeiten der Teilprozesse solcher katalytischen Oxydationsreaktionen, die unter Valenzwechsel des Kontaktmetalles verlaufen, mitbestimmt durch das Dissoziierungsvermögen (Dissoziationsdruck, -Wärme) des Katalysators, resp. der auftretenden Zwischenverbindungen.

Es sollte nun untersucht werden, inwieweit diese verschiedenen Möglichkeiten den katalytischen Ablauf der SO_3-Katalyse an ternären Mischungen bestimmen. Als Komponenten dieses ternären Systems wurden gewählt:

1. V_2O_5, deren technische Verwendung in immer stärkerem Maße durchgeführt wird.

2. SiO_2 (gefällt), die infolge ihrer chemischen Unwirksamkeit eine katalytische Beschleunigung nur durch die van der Waalschen Oberflächenkräfte bewirken kann und somit als ein reiner Vertreter eines indifferenten Auflockerungs (Träger)-Materials dienen kann.

3. CuO, als Vertreter eines Stoffes, der selbst am katalytischen Geschehen beteiligt und befähigt ist mit den anderen Komponenten chemische Verbindungen einzugehen.

Für die Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion ist der physikalische Zustand des Kontaktes mitbestimmend. Deswegen wurde bei den Versuchen darauf geachtet, daß die Mischungen stets in derselben Art und Weise hergestellt wurden. Es wurde im allgemeinen so verfahren, daß der entsprechende Stoff oder das Stoffgemisch in einer Handpresse zu Pastillen gepreßt wurde, die mit dem Messer zerteilt und auf eine bestimmte Korngröße (2 bis 4 mm) ausgesiebt wurden. Hierdurch wurde im Kontaktrohr stets dieselbe Schichtlänge (15 cm) und immer die gleiche Packungsdichte erreicht. Durchgeführt wurden die Versuche in einer Apparatur, wie sie schon bei den früheren Untersuchungen der SO_3-Katalyse im Technologischen Institut der Technischen Hochschule Breslau benutzt worden ist (Neumann und Panzner)[1]). Diese Apparatur gestattet ein 7%iges SO_2-Luftgemisch mit konstanter Zusammensetzung über den Kontakt zu leiten. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 150 cm^3/Min. bei einem Durchmesser des Kontaktrohres von 18,0 mm. Das 7%ige Gasgemisch entspricht dem SO_2-Gehalt der technischen Röstgase. Eine Konstanz des Mischungsverhältnisses ist deswegen erforderlich, weil das SO_3-Gleichgewicht von dem Partialdruck der Reaktionsteilnehmer abhängig ist[2]). Um Strömungsgeschwindigkeit und Mischungsverhältnis besser konstant halten zu können, wurde in Abänderung der früheren Apparatur zwischen der SO_3-Bombe und Strömungsmanometer eine Pufferflasche geschaltet und die Wasserstrahlpumpe mit einer Mariotteschen Flasche gekuppelt. Die Strömungsmanometer hatten enge Capillaren; als Manometerflüssigkeit diente bei beiden Gasen (Luft und SO_2) Glycerin.

Bei den Versuchen wurde, nachdem der Ofen die erwünschte Temperatur erreicht hatte, das Gasgemisch über den Kontakt geschickt, und zwar mindestens 2 Stunden lang. Dann wurde eine Bestimmung während 30 Minuten Gasdurchgang ausgeführt. Nach einer weiteren Stunde Zwischeneinstellung wurde die Bestimmung wiederholt, bis ein konstanter Wert erhalten wurde. Ob der Kontakt sich richtig eingestellt hatte, und der wahre Umsetzungsgrad erfaßt war, konnte durch eine

[1]) Neumann, Panzner, Goebel, Ztschr. Elektrochem. **34**, 696 (1928).

[2]) Bodenstein-Pohl, Ztschr. Elektrochem. **11**, 373 (1905).

Bilanz der ein- und austretenden Stoffe kontrolliert werden. Die durchgeschickte SO_2-Menge betrug bei 30 Minuten Versuchsdauer ca. 900 mg SO_2. War die als Endgas aufgefangene Menge von SO_2 und SO_3 geringer, so war das ein Zeichen, daß von dem Kontakt noch SO_2 aufgenommen wurde, war sie größer, so wurde von dem Kontakt SO_3 in größerer Menge, als dem Gleichgewicht entspricht, abgegeben. Die Bestimmung des Umsetzungsgrades erfolgte in üblicher Weise durch Titration der mit Wasser absorbierten Gase mit NaOH (Indicator Methylorange für $SO_3 + SO_2$) und $Na_2S_2O_3$ + Jodlösung (für SO_2).

Einzelkompenenten.

Vanadinpentoxyd.

Zu allen folgenden Untersuchungen wurde ein Vanadinsäurepräparat von Kahlbaum benutzt, das in der bereits geschilderten Weise für die Untersuchung fertig gemacht wurde. Die Formierung dieses reinen V_2O_5-Kontaktes beanspruchte mehrere Tage bei einer Temperatur von 450°. Die darauf mit steigenden Temperaturen erhaltenen Ausbeuten gibt die Tabelle 1A und Fig. 1.

Tabelle 1.

V_2O_5.

Umsetzungsgrad mit reiner Vanadinsäure.

A (9 Liter/Std.)		B (10 Liter/Std.)	
t°	%	t°	%
400	1,7	474	18,17
468	11,7	487	28,24
490	22,1	500	43,01
510	51,0	504	45,93
515	65,0	508	57,00
520	89,3	520	87,20
530	89,7	528	92,20
540	89,3	536	89,95
550	88,2	538	90,13
570	86,2	549	89,52
		566	85,77

In der Tabelle sind in Spalte A die mit der genannten Apparatur erhaltenen Werte angegeben, in Spalte B die Werte, die B. Neumann[1]) in einer anderen Apparatur ebenfalls mit reiner Vanadinsäure erhalten hat. Beide Messungen stimmen von 500° ab recht gut überein. Die untersten 3 Werte der Spalte *A* liegen etwas tiefer als die der Spalte B. Die früher von Neumann und Goebel[2]) gemessenen Werte, bei denen Vanadinsäure auf Bimsstein niedergeschlagen war, können hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil die bessere Umsetzung, wie Neumann[1]) inzwischen nachgewiesen hat, durch das im Bimsstein anwesende Alkali verursacht sind.

[1]) B. Neumann, Ztschr. Elektrochem. **41**, 589 (1935).
[2]) B. Neumann und E. Goebel, Ztschr. Elektrochem. **34**, 700 (1928); **35**, 50 (1929).

Es wurden also mit reiner Vanadinsäure die besten Umsetzungen bei rund 530° erreicht, die aber auch nicht über 90 bis 92% hinausgehen.

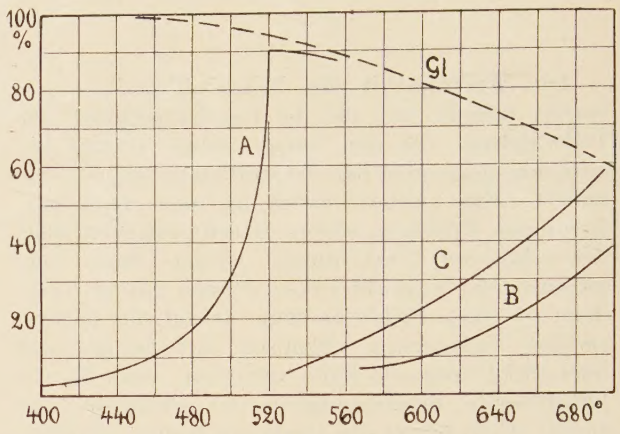

Fig. 1.

Die Werte der Spalte A sind in dem Diagramm Fig. 1 als Kurve *A* eingetragen.

Kieselsäure.

Benutzt wurde eine gefällte Kieselsäure von Schuchardt-Görlitz. Die Einstellung an diesem, wie vorher angegeben hergestellten Kontakte erfolgte ziemlich schnell. Die erhaltenen Umsetzungen sind in der Tabelle 2 unter A angegeben. Zum Vergleich sind unter B die von Knietsch an Porzellan[1]) erhaltenen Umsetzungen eingesetzt. Graphisch sind die mit Kieselsäure erhaltenen Umsetzungen ebenfalls in das Diagramm Fig. 1 als Kurve *B* eingetragen.

Tabelle 2.

Umsetzungsgrad mit Kieselsäure.

t°	A	B
	%	%
480	—	20,0
530	—	27,0
570	7,2	—
580	—	30,0
610	11,3	—
640	—	32,0
670	26,7	—
680	—	30,0
700	38,9	28,0

Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd wurde durch Auflösen von Elektrolytkupfer in Salpetersäure und Zersetzen des gebildeten Nitrats bei dunkler Rotglut im Muffelofen hergestellt. Der gepreßte Kontakt wurde 8 Stunden lang bei 600° formiert. Die Umsetzungsergebnisse finden sich in Spalte A der Tabelle 3, in der weiter unter B zum Vergleich die

[1]) B. Neumann, Ztschr. Elektrochem. **35**, 50 (1929).

Messungen von Neumann und Knoblich[1]) am Kupferoxyd aufgenommenen sind, die mit den ersteren gut zusammenstimmen.

Tabelle 3.
Umsetzungsgrad mit Kupferoxyd.

t°	A	B
	%	%
530	6,1	—
550	10,0	10,2
600	22,9	24,0
650	—	44,0
670	47,0	—
700	59,0	58,0

Die Kupferoxydwerte sind auch in das Diagramm Fig. 1 als Kurve *C* eingezeichnet. *Gl* ist die theoretische Gleichgewichtskurve.

Die binären Systeme.

Vanadinsäure-Kieselsäure.

Untersucht wurden die Mischungen mit folgenden Molbrüchen an Vanadinsäure: 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1; 0,066; 0,025; und 0,003 V_2O_5. Die Mischung erfolgte immer durch gutes Verreiben der Oxyde im Achatmörser. Die erhaltenen Ausbeuten gibt die Tabelle 4 und Fig. 2. Die Einstellung der Gleichgewichte am Kontakt erfordert vor allen Dingen bei den niederen Temperaturen und hohen Vanadinsäurekonzentrationen erhebliche Zeiten. Im allgemeinen wurde so verfahren, daß die Kontakte etwa 6 Stunden bei ca. 500° formiert wurden. Trotzdem verlangte die Einstellung bei Temperaturen unterhalb 500° bei dem Kontakt 0,8 V_2O_5 32 Stunden und bei 0,6 V_2O_5 24 Stunden: auch bei höheren Temperaturen, z. B. 530° bei dem Gemisch 0,8 V_2O_5, mußte 24 Stunden gewartet werden, bei den Gemischen mit weniger als 0,4 V_2O_5 beanspruchte diese Einstellung des Kontaktes nur die üblichen Zeiten.

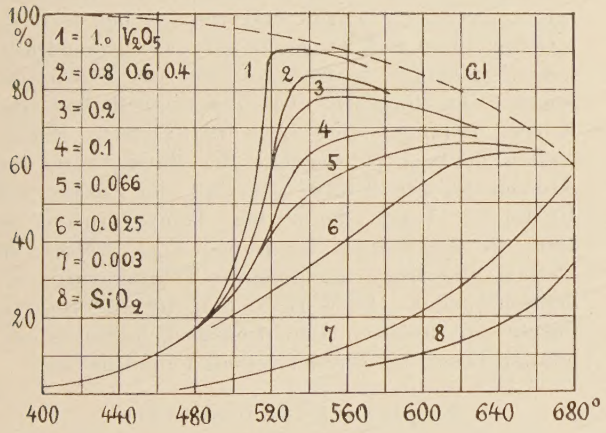

Fig. 2.

Wie die Tabelle 4 und Fig. 2 zeigen, bewirkt der Zusatz von 0,2 SiO_2 ein geringes Absinken der Ausbeuten gegenüber der reinen Vanadinsäure.

Tabelle 4.
Umsetzungsgrad mit Vanadinsäure-Kieselsäure.

0,8 V_2O_5 = 92 %		0,6 V_2O_5 = 82 %		0,4 V_2O_5 = 67 %		0,2 V_2O_5 = 43 %	
t°	%	t°	%	t°	%	t°	%
430	6,8	460	9,7	490	21,7	400	1,7
470	13,3	510	43,0	510	42,4	440	8,0
506	32,7	530	80,6	530	80,2	470	15,0
520	58,3	550	82,7	538	82,4	490	22,3
530	80,7	580	79,8	550	83,2	510	39,5
550	83,8	—	—	580	81,2	520	54,8
570	81,6	—	—	—	—	530	73,0
580	80,1	—	—	—	—	550	77,8
—	—	—	—	—	—	580	75,2
—	—	—	—	—	—	630	70,0

0,1 V_2O_5 = 25%		0,066 V_2O_5 = 17,65%		0,025 V_2O_5 = 7,1%		0,003 V_2O_5 = 0,9%	
t°	%	t°	%	t°	%	t°	%
400	0,7	490	20,4	490	18,0	470	0,5
450	7,9	520	42,0	520	27,4	510	5,0
480	17,8	550	53,7	550	37,0	530	5,6
510	34,0	620	66,6	570	41,7	550	9,9
530	55,5	660	63,8	600	52,5	630	32,0
550	61,0	—	—	620	63,2	680	58,0
570	66,4	—	—	650	65,0	—	—
580	66,4	—	—	—	—	—	—
630	68,9	—	—	—	—	—	—

Bis 0,4 V_2O_5 bleiben sie dann konstant, um bei 0,2 V_2O_5 noch um ein Geringes weiter abzusinken. Die Ausbeuten mit 0,1 und 0,066 V_2O_5 liegen schon bei höheren Temperaturen erheblich niedriger, geben aber immerhin noch wie die anderen Kurven bis etwa 490° dieselben Ausbeuten, wie die reine Vanadinsäure. Das Gemisch mit 0,025 V_2O_5 gibt eine Ausbeute, die bis 460° der reinen Vanadinsäure entspricht und dann mit steigenden Temperaturen nur noch wenig ansteigt. Die Ausbeuten mit dem Gemisch mit 0,003 V_2O_5 nähern sich schon stark denen der reinen SiO_2, sind aber noch immer um ein erhebliches höher.

Vanadinsäure–Kupferoxyd.

Untersucht wurden die Gemische mit den Molenbrüchen: 0,666; 0,5; 0,333; 0,25 und 0,1 V_2O_5. Es ist bekannt, daß bei der Umsetzung von Vanadat mit Kupfersalzlösung sich Kupfervanadate verschiedenster Zusammensetzung bilden können, so besonders die Verbindungen $3\,CuO \cdot V_2O_5$ (Cuprior thovanadat) mit 0,25 V_2O_5, $2\,CuO \cdot V_2O_5$ (Cupripyrovanadat) mit 0,333 V_2O_5, $CuO \cdot 2\,V_2O_5$ (Cupridivanadat) mit 0,666 V_2O_5. Die Verbindungen besitzen meistens eine gelblich bis gelbgrüne Farbe. Erhitzt man jedoch Gemenge von Vanadinsäure und Kupferoxyd im elektrischen

[1]) B. Neumann und G. Knoblich, Ztschr. Elektrochem. **38**, 306 (1932).

Tiegelofen 8 Stunden bei 550° in einer Sauerstoffatmosphäre, so tritt eine starke Verfärbung zu dunkleren Tönen ein. Das Gemisch bäckt stark zusammen und löst sich von den Wandungen des Tiegels ab. Der Kuchen wurde mit dem Messer zerkleinert und die richtige Korngröße abgesiebt. Das Gemisch mit 0,666 V_2O_5 wies nach dem Erhitzen braunrote Farbe auf. Unter dem Mikroskop war noch deutlich viel nicht umgesetzte Vanadinsäure zu erkennen. Das Gemisch 1:1 färbte sich tief blauviolett, während das Gemisch 0,333 V_2O_5 eine rotviolette Färbung zeigte. Die Farbe des Gemisches 0,25 V_2O_5 war noch deutlich von der des Kupferoxydes verschieden (violettere Töne). In allen Gemischen war eine deutliche Kristallbildung zu erkennen. Die Kristalle waren in allen Mischungen blauschwarz gefärbt, so daß hier höchstwahrscheinlich eine Bildung von Metavanadat stattgefunden hat. Nach G. Tammann[1]) beginnt die Reaktion zwischen CuO und V_2O_5 bei etwa 400°, dabei soll sich Kupferorthovanadat bilden. Auf den Erhitzungskurven rief diese Verbindungsbildung jedoch keine Abweichung gegenüber der Ofenkurve hervor. Auch die von uns aufgenommenen Differentialerhitzungskurven (vgl. Kurve *2* Fig. 4) ließen ein nur sehr schwaches Abweichen mit negativem Vorzeichen (entsprechend einem endothermen Vorgang) von der Ofenkurve erkennen.

Tabelle 5.

Umsetzungsgrad mit Vanadinsäure-Kupferoxyd.

0,666 V_2O_5=82,1 %		0,5 V_2O_5=70%		0,333 V_2O_5=53,3 %		0,25 V_2O_5=43,2 %		0,1 V_2O_5=20,3 %	
t°	%	t°	%	t°	%	t°	%	t°	%
447	24,1	400	8,2	450	25,2	450	25,0	490	23,9
490	73,5	450	25,8	490	55,0	510	76,0	510	40,0
500	87,7	470	44,8	520	83,2	540	84,9	550	59,0
520	91,3	490	76,0	530	87,1	590	83,0	630	70,4
530	91,2	510	85,5	550	85,1	—	—	—	—
—	—	520	86,4	—	—	—	—	—	—
—	—	555	84,5	—	—	—	—	—	—

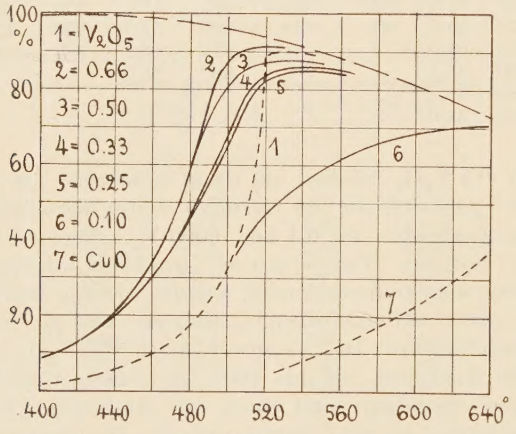

Fig. 3.

Bei der Verwendung dieser Kupfer-Vanadin-Mischkontakte zur SO_3-Katalyse wurde für die Einstellung um so längere Zeit gebraucht, je mehr CuO in dem Gemisch vorhanden war. Für die Gemische, herab bis 0,5 V_2O_5 genügte die gewöhnliche Formierung von 8 bis 10 Stunden bei etwa 500°, ebenfalls auch noch bei dem Gemisch mit 0,25 V_2O_5, während die Gemische mit 0,333 und 0,1 V_2O_5 erheblich längere Zeiten zu ihrer Einstellung erforderten (etwa 18 Stunden bei 490°). Ein Überblick über die in diesem System erhaltenen Ausbeuten gibt die Tabelle 5 und Fig. 3.

Durch den Gebrauch verloren die Kontakte ihre blauviolette Farbe und wurden bei den Gemischen bis 0,25 V_2O_5 mehr oder weniger gelbrot, jedoch deutlich verschieden von der Farbe der reinen Vanadinsäure. Auf den Oberflächen der Körner konnten stets noch blauviolette Punktstellen beobachtet werden. Bei Betrachtung der Kurven der Fig. 3 fällt auf, daß der Zusatz von 10 Mol.-% V_2O_5 schon bei Temperaturen bis 490° die Ausbeuten der reinen V_2O_5 liefert, sie bleiben allerdings bei höheren Temperaturen erheblich zurück. Die Wirksamkeit der anderen Gemische mit höheren Vanadinsäuregehalten ist erheblich besser als die der reinen Vanadinsäure.

Kupferoxyd-Kieselsäure.

Die Zusammensetzung der bei der Erhitzung von Gemengen aus Cuprioxyd und Kieselsäure

[1]) Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **149**, 69 (1925).

Tabelle 6.

Umsetzungsgrad mit Kupferoxyd-Kieselsäure.

0,5 CuO = 57 %		0,333 CuO = 40 %		0,222 CuO = 27,6 %		0,1 CuO = 13 %		0,05 CuO = 9,5 %		0,01 CuO = 1,3 %	
t°	%	t°	%	t°	%	t°	%	t°	%	t°	%
530	6,4	550	15,2	490	5,3	570	14,0	570	16,0	550	5,10
570	14,6	624	40,0	570	22,0	630	35,0	650	43,0	610	18,2
630	34,6	630	43,5	610	34,6	670	47,0	680	53,0	700	48,5
700	55,7	680	59,0	650	48,5	680	52,6	—	—	—	—
—	—	—	—	690	59,5	—	—	—	—	—	—

0,4 CuO = 47 % 624° 37,5 %; 0,15 CuO = 19 % 620° 33,6 %.

sich bildenden Silicate ist nicht bekannt. Die zu den folgenden Untersuchungen benutzten Gemenge wurden stets bei 650° 8 Stunden lang im Sauerstoffstrom erhitzt. Hierbei ist weder eine Verfärbung, noch ein Zusammenbacken beobachtet worden. Die Differential-Erhitzungskurve von Kupferoxyd + Kieselsäure (vgl. Kurve *3*, Fig. 4), läßt dagegen von etwa 550° an ein Abweichen von der Ofenkurve erkennen. Nach dem Glühen war das Pulver locker wie zuvor, es mußten deshalb wieder Pastillen gepreßt werden, die nachher zerkleinert und auf die richtige Korngröße abgesiebt wurden. Die Einstellung des SO_3-Gleichgewichtes an diesen Kontakten erfolgte ziemlich schnell. Im Verlauf der Katalyse trat keine Farbänderung auf. Die Umsätze wurden bestimmt an Gemischen mit den Molenbrüchen: 0,5; 0,333; 0,222; 0,1; 0,05 und 0,01 Kupferoxyd. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 eingetragen und im Diagramm Fig. 5 graphisch aufgezeichnet.

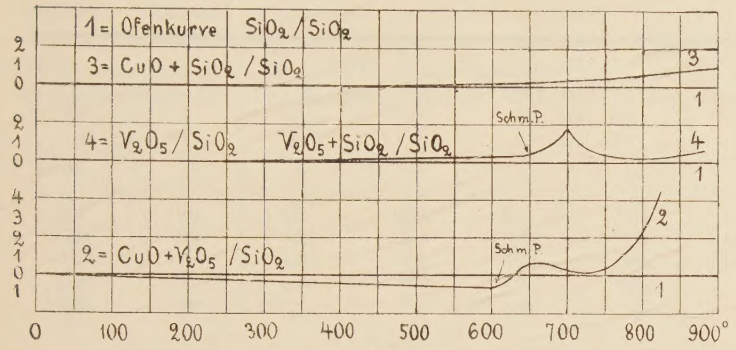

Fig. 4.

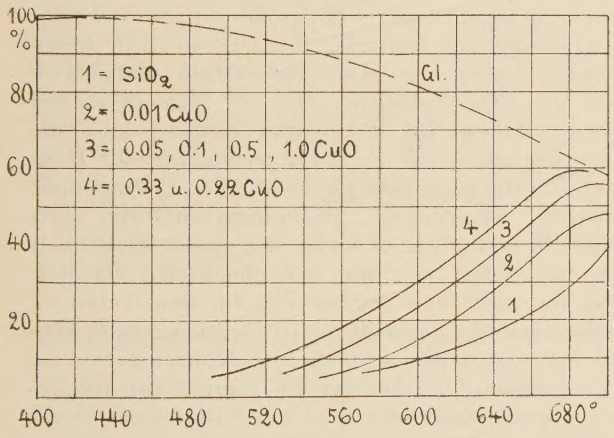

Fig. 5.

Schon ein Zusatz von 1 Mol.-% CuO zu Kieselsäure steigert die Ausbeuten beträchtlich. Beim Zusatz von 5 Mol.-% CuO werden die Ausbeuten des reinen CuO erreicht. Die Mischungen mit den Molenbrüchen 0,15; 0,222; 0,333 CuO und 0,4 CuO weisen eine höhere Wirksamkeit auf, als das reine Kupferoxyd, und zwar liegen die Mischungen mit 0,4 und 0,15 zwischen den Kurven *3* und *4* der Fig. 5.

Das ternäre System.

Der größte Teil dieser Gemische ist regelmäßig von 20 zu 20 Mol.-% über das Diagramm (Fig. 12) verteilt. Die andern liegen auf Geraden, die die Zusammensetzungspunkte binärer Verbindungen untereinander oder mit denen der reinen Komponenten verbinden (vgl. die gestrichelten Geraden).

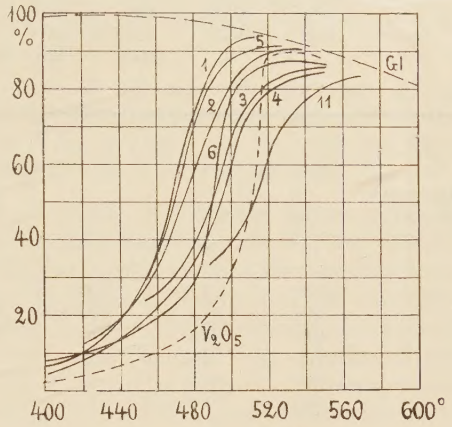

Fig. 6.

Untersucht wurden 11 Gemische, deren Zusammensetzungen in der Tabelle 7 wiedergegeben sind. Die Mischungen wurden sämtlich bei 550° 8 Stunden im Tiegelofen unter Sauerstoffzufuhr vorgeglüht. Dabei änderte sich ihre Farbe in ein mehr oder weniger helles Braungelb. Die blauvioletten Farbtöne des binären Systems CuO–V_2O_5 traten nicht auf. Die Körner waren nur sehr wenig zusammengebacken, so daß die Gemische wieder zu Pastillen gepreßt und zerkleinert werden mußten. Die Einstellung der Kontakte erfolgte bis auf die der Gemische *4* und *7* rasch. Die gefundenen Umsätze sind in der Tabelle 7 angegeben und in der Fig. 6 eingezeichnet. Die Konzentrationsangaben am Kopf jeder Spalte für die einzelnen Gemische sind in Molenbrüchen und Gewichtsprozenten angegeben.

Nach dem Gebrauch zeigten die Kontakte keine besondere Farbänderungen. Wie die Figur 6 zeigt, liegt die Wirksamkeit der ternären Gemische zwischen der der reinen Vanadinsäure und der des am besten wirkenden binären Gemisches aus Kupferoxyd und Vanadinsäure ($CuO \cdot 2\,V_2O_5$). Die ternären Gemische *1* und *5* weisen die gleiche Wirksamkeit wie das binäre Gemisch $CuO \cdot 2\,V_2O_5$ auf. Das Gemisch *1* ist noch um ein geringes besser. Etwa gleicher Wirksamkeit ist noch das Gemisch *10*, während die Gemische *2*, *3*, *9* und *6* die hohen Ausbeuten des binären Systems nur bis 460°, resp. 440°, resp. 420° liefern. *7*, *4* und *9* entsprechen einander ungefähr in ihrer Wirksam-

Tabelle 7.

Umsetzungsgrad ternärer Gemische von Vanadinsäure, Kupferoxyd und Kieselsäure.

	1			2			3			4			5			6		
	$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$		
Molenbruch	0,6	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,2	0,2	0,6
Gew.-%	79,6	11,6	8,8	62,3	27,4	10,3	37,9	49,8	12,3	39,4	34,5	26,1	64,6	14,1	21,3	41,2	17,9	40,9
	t°	%		t°	%		t°	%		t°	%		t°	%		t°	%	
	400	6,2		420	11,5		450	24,0		400	4,3		400	8,2		400	7,6	
	460	35,1		465	38,6		490	46,1		450	19,0		450	29,0		450	19,1	
	490	82,8		490	55,6		510	77,0		490	39,0		490	84,0		490	33,8	
	510	95,2		510	86,8		550	85,5		510	73,0		530	91,0		510	85,0	
	—	—		550	92,0		—	—		550	85,0		—	—		550	85,0	
	—	—		—	—		—	—		—	—		—	—		—	—	

	7			8			9			10			11		
	$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$			$V_2O_5 \cdot CuO \cdot SiO_2$		
Molenbruch	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,2	0,6	0,3	0,1	0,35	0,1	0,55	0,1	0,1	0,8
Gew.-%	53,2	23,4	23,4	71,5	19,0	9,5	78,5	17,2	4,3	60,7	7,7	31,6	24,5	10,8	64,7
	t°	%		t°	%		t°	%		t°	%		t°	%	
	400	3,5		400	9,0		400	6,9		400	7,3		400	7,6	
	450	17,5		500	70,0		450	22,0		450	22,0		490	36,0	
	490	38,5		520	94,0		490	42,0		490	79,6		510	45,6	
	510	74,7		—	—		500	53,4		530	94,0		535	75,5	
	530	86,1		—	—		530	92,3		—	—		590	83,5	
	550	90,0		—	—		—	—		—	—		—	—	

keit. Hinter den Ausbeuten der reinen Vanadinsäure bleiben bei höheren Temperaturen nur die des Gemisches *11* merklich zurück.

Auffallend war das katalytische Verhalten der Gemische *4* und *7*. Die Ausbeuten dieser Kontakte, wenn sie durch Zusammenmischen der Komponenten erhalten waren, fielen mehr und mehr ab, stiegen auch wieder usw. Zuverlässige Werte wurden dagegen erhalten, wenn das Gemisch aus den Komponenten $CuO \cdot V_2O_5$ und $CuO \cdot 2\ SiO_2$ hergestellt, bei 550° geglüht, und im gewünschten Verhältnis gemischt wurde.

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei dem Gemisch Nr. 7. Konstante Werte wurden mit einem Gemisch aus Kupfermetavanadat und Kieselsäure erhalten.

Die Ergebnisse der Tabelle 7 sind im Diagramm Fig. 6 graphisch aufgezeichnet. (Der Übersichtlichkeit wegen sind aber nur die wichtigsten Kurven eingetragen.)

Das Wirksamkeitskonzentrationsdiagramm und der Reaktionsmechanismus an den binären und den ternären Mischkatalysatoren.

Der Reaktionsablauf an den Einzel- und binären Kontakten CuO–SiO_2 und V_2O_5–SiO_2.

Die Wirksamkeit eines Katalysators bei einer Katalyse erster Art (Valenzwechsel des Katalysatormetalls) ist bedingt durch den Dissoziationsdruck und -geschwindigkeit etwa auftretender Zwischenverbindungen und der Geschwindigkeit der Rückbildung des Katalysators[1]). Der katalytische Ablauf der SO_3-Bildung an oxydischen Kontakten folgt also folgenden Teilprozessen:

1. Oxyd + SO_2 = nied. Oxyd · SO_3 (Zwischenverbindung = Sulfat)
2. nied. Oxyd · SO_3 = nied. Oxyd + SO_3
3. nied. Oxyd + O_2 = Oxyd.

Da die Geschwindigkeit des 1. Teilprozesses der Reduktion des höheren Oxydes im Falle von V_2O_5- und CuO-Kontakten stets größer ist als die Dissoziation des sich bildenden Sulfates, so ist in diesen beiden Fällen die Sulfatdissoziation maßgeblich für die SO_3-Ausbeuten. Das ist folgendermaßen zu verstehen. Im stationären Zustand muß die Konzentration der Zwischenverbindung am Kontakt für die gegebenen physikalischen Bedingungen (Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis) stets dieselbe sein, d. h. es bildet sich in der Zeiteinheit so viel Sulfat neu, wie sich gleichzeitig zersetzt. Da die Sulfatdissoziation nun ein monovariantes Gleichgewicht darstellt, so ist die abgegebene SO_3-Menge und damit auch die SO_3-Konzentration im Endgasgemisch durch den der Temperatur entsprechenden Dissoziationsdruck des Sulfates bestimmt. Ist die Dissoziationsgeschwindigkeit des Sulfates kommensurabel mit der Strömungsgeschwindigkeit, so werden die SO_3-Partialdrucke im Endgas von derselben Höhe wie der Dissoziationsdruck des maßgebenden Sulfates sein. Ist dagegen die Strömungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Dissoziationsgeschwindigkeit größer, so werden die SO_3-Partialdrucke im Endgas nicht mehr die wahren Dissoziationsdrucke des Sulfates erreichen können. Das zeigt die Fig. 7. Das Zwischenprodukt der V_2O_5-Katalyse ist nach Neumann das Vanadyl-

[1]) C. Kröger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **205**, 369 (1932).

sulfat, das sich nach folgendem Reaktionsschema bildet und zersetzt:

$$1.\ V_2O_5 + SO_2 = VO_2 \cdot VO_2 \cdot SO_3.$$

Da nach den Dissoziationsdruckmessungen von Neumann und Sonntag[1]) ein basisches Vanadylsulfat nicht existiert, so wird sich der Komplex $VO_2 \cdot VO_2 \cdot SO_3$ wie ein Gemenge aus 4wertigem Oxyd und $VOSO_4$ verhalten ($VO_2 + VOSO_4$). Die Dissoziation erfolgt also nach:

$$2.\ VO_2 + VOSO_4 = [VO_2 + VO_2] + SO_3.$$

Der im Endgas vorhandene Sauerstoffüberschuß (im 7%igen SO_2-Luftgemisch sind 18% O_2 vorhanden, während theoretisch nur ein O_2-Gehalt von 3,5% erforderlich wäre) spielt erst dann eine Rolle, wenn sich das wahre SO_3-Gleichgewicht einstellt. Der SO_3-Tensionsdruck des $VOSO_4$ wird

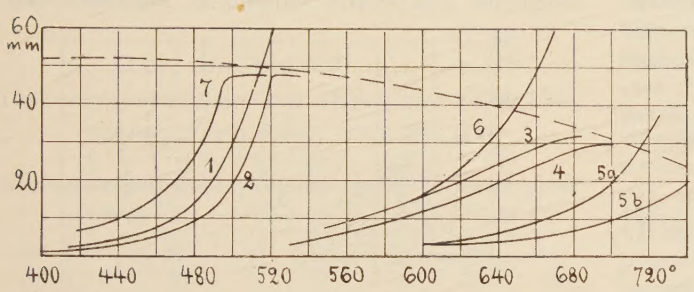

Fig. 7.

dadurch nicht beeinflußt. Die Rückbildung des Katalysators erfolgt dann nach:

$$3.\ [VO_2 + VO_2] + \tfrac{1}{2}\,O_2 = V_2O_5.$$

Eine Wiederaufoxydation des V_2O_4 durch SO_3 (wie es bei den Dissoziationsdruckmessungen im statischen System eintritt), wird im strömenden System bei der Katalyse nicht eintreten, da das abgegebene SO_3 von dem strömenden Gas fortgeführt wird, während gleichzeitig Sauerstoff herangebracht wird. Die Kurve *1* der Fig. 7 und die Spalte A der Tabelle 8 gibt die SO_3-Tension des Vanadylsulfates[1]) in Abhängigkeit von der Temperatur. Des weiteren sind eingetragen die bei der Strömungsgeschwindigkeit von 150 cm³ (Kurve *2*, Fig. 7) und Tabelle 8 B) am V_2O_5 erhaltenen Ausbeuten umgerechnet auf die Partialdrucke im Endgasgemisch. Da das Endgas durchschnittlich unter einem Druck von 725 mm steht, ergibt sich bei einer 100%igen Konversion der vorhandenen 7% SO_2 im Gasgemisch unter Berücksichtigung der Volumkontraktion bei der Umsetzung ein SO_3-Partialdruck von rund 52 mm.

Die Partialdrucke, welche sich für die zwischen 0 und 100% liegenden Umsätze errechnen, gibt die folgende Aufstellung.

% SO_3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
P_{SO_3} mm	2,5	5,1	7,6	10,2	12,8	15,3	18,3	21,5	23	26
% SO_3	55	60	65	70	75	80	85	90	100	
P_{SO_3} mm	28,5	31	33,5	36,5	39	41,5	44	48	52	

Aus dieser Aufstellung lassen sich alle weiteren Umsetzungszahlen interpolieren. Wie man sieht, bleiben die bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 cm³/Min. (Fig. 7, Kurve *2*) erhaltenen SO_3-Partialdrucke im Endgas (vgl. Spalte B der Tabelle 8) schon hinter den Dissoziationsdrucken des $VOSO_4$ aus den angegebenen Gründen ein wenig zurück.

Die Kurven *1* und *2* der Fig. 7 geben also den quantitativen Zusammenhang zwischen der $VOSO_4$-Dissoziation und der V_2O_5-Katalyse[1]). Dieser quantitative Zusammenhang konnte auch schon für die SO_3-Katalyse am Ceroxyd[2]) nachgewiesen werden, wo die SO_3 Partialdrucke im Endgasgemisch mit den Dissoziationsdrucken des Cerisulfates ($Ce_2(SO_4)_3$) in gleicher Weise übereinstimmten. Angenähert traf das auch bei der CuO-Katalyse[2]) zu, wobei jedoch auffallend war, daß die SO_3-Dissoziationsdrucke des $CuSO_4$, das hier als Zwischenverbindung angenommen werden mußte, um einen geringen, aber doch merklichen Betrag hinter den

[1]) B. Neumann und A. Sonntag, Ztschr. Elektrochem. **39**, 799 (1933).

[1]) B. Neumann, Ztschr. Elektrochem. **41**, 591 (1935).
[2]) C. Kröger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **205**, 391 (1932).

Tabelle 8.

A		B		C		D		E_1		E_2	
$VOSO_4$		V_2O_5		CuO		$CuO \cdot 2\,SiO_2$		$CuSO_4$		$CuO \cdot CuSO_4$	
t°	P_{SO_3} mm	t°	P_{SO_3} mm	t°	P_{SO_3} mm	t°	P_{SO_3} mm	t°	P_{SO_3} mm	t°	P_{SO_3} mm
431	3	400	0,9	530	3,1	550	7,7	600	3,0	602	5,5
454	6	468	5,9	550	5,1	630	22,8	625	6,2	641	7,6
463	8	490	11,5	600	12,0	680	31,5	650	8,8	671	8,8
470	10	510	19,5	650	23,0	—	—	675	12,0	701	10,0
482	15	520	46,3	670	25,0	—	—	685	14,0	726	13,0
486	17	530	46,8	700	30,5	—	—	701	18,0	734	18,0
493	22	—	—	—	—	—	—	706	23,0	741	19,0
497	27	—	—	—	—	—	—	721	34,0	761	27,0
505	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
512	44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
520	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
525	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

SO_3-Partialdrucken im Endgasgemisch zurückblieben. Die Klärung dieses Punktes konnte im Verlauf unserer Untersuchungen im binären System: $CuO—SiO_2$ gegeben werden.

Wie aus der Fig. 5 und aus der Fig. 12 A zu ersehen ist, die die Abhängigkeit der SO_3-Ausbeuten für konstante Temperaturen vom Mischungsverhältnis $CuO–SiO_2$ wiedergeben, werden durch Zusatz von SiO_2 die am CuO erhaltenen Umsätze nicht unbeträchtlich, etwa um 7 bis 10%, erhöht. Dieser Befund ist mit den bis jetzt bekannten Dissoziationsdrucken des $CuSO_4$ nicht in Einklang zu bringen.

Die katalytische Beschleunigung der SO_3-Bildung an Kieselsäurekontakten ist rein physikalisch bedingt durch die mit der Adsorption zusammenhängenden Faktoren, wie längere Verweilzeit der SO_2- und O_2-Moleküle an der Oberfläche des Kontaktes, Erniedrigung der Aktivierungswärme usw. Auch an den anderen oxydischen, pulverförmigen Kontakten wird dieser Effekt stets mitsprechen, jedoch je nach der chemischen Natur des Kontaktes, mehr oder weniger in den Hintergrund treten.

In den binären Gemischen mit chemisch wirkenden Katalysatoren kann sich die Wirkung eines Gemenges von z. B. V_2O_5 oder CuO mit SiO_2 nicht additiv zusammensetzen, da für die Wirkung des V_2O_5 (CuO) nur der Dissoziationsdruck der Zwischenverbindung ($VOSO_4$ usw.) maßgebend ist. Auch eine Steigerung der Sulfattension durch Reaktion mit SiO_2 kann keinen Einfluß ausüben, da 1. eine Bildung von Vanadylsilicat überhaupt nicht, die von Kupfersilicat nur in einem ganz geringen Umfange beobachtet wurde, und 2. wenn eine solche Silicatbildung auftritt, das so gebundene Vanadin bzw. Kupfer für die weitere Katalyse verloren ist. Die reine SiO_2 kann also gegenüber V_2O_5 und CuO nur als Auflockerungsmittel (Trägermaterial) wirken.

Wenn nun der Grad der Umsetzung durch den Dissoziationsdruck einer Verbindung (Zwischenverbindung) bestimmt wird, dann ist zu erwarten, daß durch Zumischung eines indifferenten zweiten Stoffes der Umsetzungsgrad nicht beeinflußt wird, wenn die Dissoziationsgeschwindigkeit schon so groß ist, daß sich die wahren Gleichgewichtsdrucke der Verbindung in dem strömenden Gase einstellen. Ist das nicht der Fall, so können durch die, durch die Zumischung des indifferenten Stoffes bedingte Vergrößerung der aktiven (reagierenden) Oberfläche des katalysierenden Stoffes, die Dissoziationsgeschwindigkeiten und damit auch die Ausbeuten erhöht werden. Ist endlich der Zusatz des indifferenten Stoffes so groß geworden, daß die wirksame Zwischenverbindung sich nur noch in geringer Menge bilden kann, dann wird sich nicht mehr der wahre Dissoziationsdruck einstellen können, sondern ein Druck, der linear mit der abnehmenden Menge der Verbindung abnimmt. Dementsprechend müssen also geringe Mengen eines wirksamen Stoffes auf einer sehr großen Menge einer indifferenten Trägersubstanz eine mit ihrer Konzentration linear ansteigenden Erhöhung der Ausbeuten bewirken.

Diese Ausführungen gelten nur für den Umsetzungsbereich, in dem die erhaltenen Ausbeuten noch ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit sind. Das ist bei den höheren Ausbeuten oberhalb 63%, bedingt durch die Verarmung des Gases an den Reaktionskomponenten, nicht immer der Fall.

Demzufolge ergibt sich auch in dem Gebiet, wo Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeit noch konform gehen, daß bei Zufügung von SiO_2 zu V_2O_5 die SO_3-Ausbeuten bei Temperaturen, wo das wahre SO_3-Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, bis herab zu bestimmten V_2O_5-Gehalten, die mit steigender Temperatur zunehmen, konstant sind,

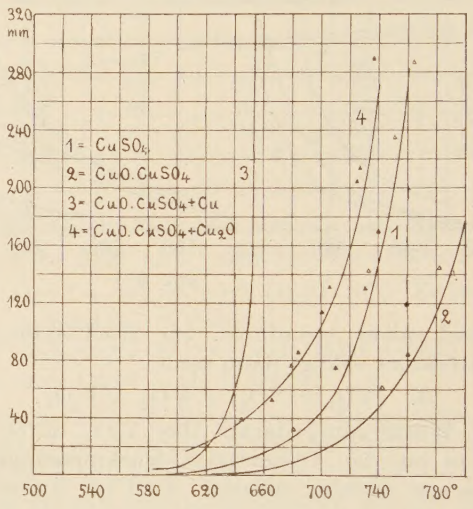

Fig. 8.

um dann erst langsamer, dann schneller, zuletzt linear auf den Wert der reinen SiO_2 abzusinken. (Vgl. Fig. 12, Diagramm B, wo die erhaltenen Umsetzungen für konstante Temperaturen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis $V_2O_5–SiO_2$ aufgetragen sind). Einen ähnlichen Fall finden wir bei den sehr SiO_2–reichen CuO-Gemischen, während bei den mittleren Konzentrationen in dem binären System $CuO-SiO_2$ die Kieselsäure aber, worauf oben schon hingewiesen wurde, eine Steigerung der Ausbeute (über den Wert des CuO hinaus) bewirkt (vgl. Fig. 12, Diagramm A). Das Optimum liegt bei einem Mischungsverhältnis von $CuO \cdot 2\,SiO_2$. Rechnet man wieder die prozentualen Ausbeuten auf SO_3-Partialdrucke um (vgl. Spalte C und D der Tabelle 8), so erhält man für CuO und $CuO \cdot 2\,SiO_2$ die Kurven *4* und *3* der Fig. 7. Diese liegen deutlich höher als die Dissoziationsdrucke des $CuSO_4$ und $CuO \cdot CuSO_4$ (vgl. Spalte E_1 und E_2 der Tabelle 8), und die Kurven *5a* und *5b* der Fig. 7. Bis 600° liegt Übereinstimmung vor, oberhalb 600° bleiben jedoch die des basischen Salzes etwas zu-

rück. Die Dissoziationsdrucke des $CuSO_4$ sind von uns neu gemessen worden (Tabelle 9 und Fig. 8, Kurve *1* und *2*); sie sind in Übereinstimmung mit den früheren Messungen von Reinders-Goudriaan[1]) (die in der Fig. 8 als Dreiecke eingezeichnet sind.) Die Messungen von Wöhler und Plüddemann[2]) erweisen sich als viel zu hoch. Unsre Druckmessungen wurden in der Apparatur durchgeführt, wie sie von Neumann und Sonntag[3]) beschrieben ist. Eingewogen wurden 1,199 g $CuSO_4$, das vorher 8 Stunden bei 250° im Aluminiumblock entwässert worden war. Daran anschließend wurde es noch weiter in der Druckapparatur auf 360° erhitzt und die ersten sich einstellenden Drucke so lange abgepumpt, bis sich bei 360° ein konstanter Druck von 9 mm reproduzierbar einstellte. Die Drucke sind, wie die Tabelle 9 zeigt, reproduzierbar und reversibel.

Tabelle 9.

Dissoziationsdrucke von $CuSO_4$ und $CuO \cdot CuSO_4$.

$2\,CuSO_4 \rightleftarrows CuO \cdot CuSO_4 + SO_3\,(SO_2 + O)$
$(p = SO_3 + SO_2 + O_2)$.

t°	p mm	t°	p mm	t°	p mm	t°	p mm
361	9	701	43	750	190	650	16
401	9*)	706	57	746	168	625	10
421	9	721	89	748	174	600	4,5
501	9*)	729	107	728	107	781	350
500	9	734	131	700	43	771	300
545	9	740	149	685	31	—	—
582	9	743	158	675	25	—	—
635	9*)	745	169	—	—	—	—

$CuO \cdot CuSO_4 \rightleftarrows 2\,CuO + SO_3\,(SO_2 + O)$.

t°	p mm	t°	p mm	t°	p mm
761	89	601	9*)	641	11*)
741	57	602	7	640	11
734	50,5	642	13	675	17
726	36*)	672	18	690	19
726	36	702	24	715	32
701	24	762	89*)	780	119
671	18	742	56	800	178
641	13	702	25		

*) abgepumpt.

Das monovariante Gleichgewicht der $CuSO_4$- resp. der $CuO \cdot CuSO_4$-Dissoziation kann also nicht maßgebend für die SO_3-Katalyse am CuO sein. Da nun bei der Katalyse am CuO-Kontakt an festen Phasen außer CuO und $CuSO_4$ auch noch Cu_2O oder metallisches Kupfer auftreten können, die durch den Reduktionsteilprozeß entstehen, so lag es nahe, zu vermuten, daß sich zwischen diesen festen Phasen ein anderes monovariantes Gleichgewicht einstellt, das in quantitativer Beziehung zur CuO-Katalyse steht. Gleichgewichte zwischen $CuSO_4$ und metallischem Kupfer kommen nicht in Frage, da sie nach Versuchen von Schenck und Mitarbeitern[1]) schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen sich einstellen und praktisch irreversibel sind. Dagegen stellt sich zwischen Cu_2O und $CuSO_4$, resp. $CuO \cdot CuSO_4$ nach den Untersuchungen von Reinders und Goudriaan[2]) ein gut reversibles und gut reproduzierbares Gleichgewicht ein, wie auch die von uns durchgeführten Messungen erweisen, die die Reindersschen Ergebnisse in allen Punkten bestätigen.

Für unsre Messungen wurde das noch nicht völlig abgebaute basische Kupfersulfat mit metallischem Kupfer vermischt und die an diesem Gemisch sich einstellenden Dissoziationsdrucke gemessen. Die zugesetzte Kupfermenge war so gewählt, daß sie längst nicht genügte, das in dem Gemisch von CuO und bas. $CuSO_4$ vorhandene bas. $CuSO_4$ nach der Gleichung:

$$CuO \cdot CuSO_4 + 4\,Cu \rightarrow 3\,Cu_2O + SO_2$$

umzusetzen. Die bis 400° sich zuerst einstellenden geringen Drucke wurden abgepumpt. Die sich dann mit weiter steigender Temperatur einstellenden Drucke gibt die Tabelle 10 an.

Tabelle 10.

Reaktionsdrucke eines Gemisches von $CuO \cdot CuSO_4$ mit metallischem Kupfer.

$CuO \cdot CuSO_4 + 4\,Cu \rightarrow 3\,Cu_2O + SO_2$.

t°	p_{SO_2} mm	t°	p_{SO_2} mm
408	0	655	393*)
483	3	640	61
525	3	665	541
593	15	680	578
613	21*)	610	522*)
613	21		

$CuO \cdot CuSO^{6} + Cu_2O \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2$.

t°	p_{SO_2} mm	t°	p_{SO_2} mm
610	19	708	138
648	40	677	73
679	73	624	28
739	231	657	50
744	275	677	73
740	254		

*) abgepumpt.

Die Drucke der Reaktion:

$$CuO \cdot CuSO_4 + 4\,Cu \rightarrow 3\,Cu_2O + SO_2$$

sind nicht reversibel. Die Kurve *3* der Fig. 8 gibt diese Werte wieder. Die daran anschließend beobachteten Drucke, die dem Gleichgewicht:

$$CuO \cdot CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2$$

[1]) Reinders und Goudriaan, s. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen 2, 1411 (1923).
[2]) Plüddemann, Dissert. Berlin 1907.
[3]) Neumann und Sonntag, Ztschr. Elektrochem. 38, 934 (1932).

[1]) Vgl. W. Schenk u. E. Hempelmann, Metall und Erz 10, 296 (1913).
[2]) Reinders und Goudriaan, s. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen 2, 1411 (1923).

entsprechen, gibt die Kurve *4* derselben Figur. Die Werte von Reinders und Goudriaan für dieses Gleichgewicht fallen ebenfalls mit der Kurve *4* fast zusammen (sie sind durch volle Dreiecke wiedergegeben). Nach dem Öffnen der Apparatur konnten im Bodenkörper unter dem Mikroskop demgemäß neben dunklem CuO auch die rubinroten Kristalle von Cu_2O und die goldgelben vom $CuO \cdot CuSO_4$ beobachtet werden. Dies beweist also, daß die Stabilität des bas. Kupfersulfates bei Gegenwart von Cu_2O herabgesetzt wird. Demgemäß dürfen wir auch erwarten, daß nicht das monovariante Dissoziationsgleichgewicht des bas. Kupfersulfates die CuO-Katalyse bestimmt (vgl. die Kurve *5b*, Fig. 7), sondern die Kurve des monovarianten Gleichgewichtes:

$$CuO \cdot CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2,$$

die durch die Kurve *6* in der Fig. 7 wiedergegeben wird. Wir sehen, daß diese Gleichgewichtskurve oberhalb der SO_3-Partialdrucke am CuO-Kontakt liegt, und daß ferner bei Temperaturen von 500 bis 600° die SO_3-Partialdrucke über den $CuO \cdot SiO_2$-Kontakt mit diesen Gleichgewichtsdrucken übereinstimmen, während bei Temperaturen oberhalb 600° infolge der zu geringen Einstellgeschwindigkeit gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit die SO_3-Partialdrucke gegenüber den Gleichgewichtsdrucken zurückbleiben.

Die Vorgänge bei der SO_3-Katalyse am CuO-Kontakt können wir nun folgendermaßen wiedergeben.

Bei niederen Temperaturen, bei denen bas. $CuSO_4$ neben Cu_2O noch beständig ist, also links der Gleichgewichtskurve *6*, Fig. 7, werden sich folgende Reaktionen nacheinander abspielen[1]):

$$\begin{aligned} 2\,CuO + SO_2 &= Cu_2O \cdot SO_3 \\ Cu_2O \cdot SO_3 &= Cu_2O + SO_3 \end{aligned}$$

da das Cuprosulfat wenig beständig ist und schon bei niederen Temperaturen dissoziiert,

$$\begin{aligned} Cu_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 &= 2\,CuO \\ 2\,CuO + SO_3 &= CuO \cdot CuSO_4 \quad \text{oder} \\ 2\,CuO + 2\,SO_3 &= 2\,CuSO_4 \end{aligned}$$

je nach Temperatur und vorhandener SO_3-Konzentration. Das durch die Dissoziation des Cuprosulfates entstehende SO_3 wird also durch das CuO unterhalb der Gleichgewichtslage der Reaktion

$$CuO \cdot CuSO_4 + Cu_2O \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2$$

wieder gebunden. Die Katalyse kann also nur in dem Gebiet rechts von diesem Gleichgewicht sich vollziehen und hier einfach durch die Aufeinanderfolge der folgenden 3 Teilprozesse:

$$\begin{aligned} 2\,CuO + SO_2 &= Cu_2O \cdot SO_3 \\ Cu_2O \cdot SO_3 &= Cu_2O + SO_3 \\ Cu_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 &= 2\,CuO. \end{aligned}$$

Die CuO-Katalyse gibt also ein gutes Beispiel für die Wichtigkeit heterogener Gleichgewichtsreaktionen zwischen den am Kontakt vorliegenden festen Phasen. Der Einfluß der SiO_2 in den binären Systemen beruht also nur darauf, daß sie die Einstellungsgeschwindigkeiten dieser heterogenen Phasengleichgewichte durch bessere Oberflächenausbildung beschleunigt.

Der Reaktionsablauf im binären System CuO–V_2O_5.

Das Wirksamkeitskonzentrationsdiagramm eines binären Mischkontaktes, bei dem die eine Komponente nur als Trägersubstanz wirkt, wird also durch die Kurve *1* der Figur 9 wiedergegeben. Diesem Typ entsprechen in erster Annäherung die Diagramme der Systeme CuO–SiO_2, und V_2O_5–SiO_2 (vgl. Nebenfigur *A* und *B* des Diagramms 12). Die Kurve *1* der Fig. 9 und damit auch die Ausbeutekonzentrationskurven dieses Typs lassen sich in drei Abschnitte einteilen. Im Gebiet $a_1\,b_1$ ist die Ausbeute konstant, entsprechend den konstanten Dissoziationsvermögen der wirksamen Zwischenverbindungen. Im Gebiet $b_1\,c_1$ nimmt die Ausbeute auf einer konkav zur X-Achse gebogenen Kurve ab, da die Menge der wirksamen Zwischenverbindungen immer weniger ausreicht, um die normale Dissoziationsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. Schließlich im Gebiete $c_1\,d_1$ besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den erhaltenen Ausbeuten und den steigenden Mengen der wirksamen Komponente B. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen geringen Konzentrationen das Dissoziierungsvermögen linear mit der Menge der sich bildenden wirksamen Zwischenverbindung ansteigt.

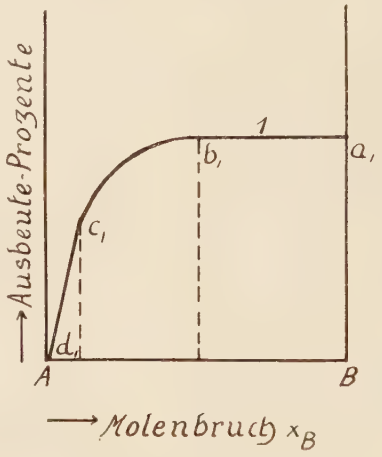

Fig. 9.

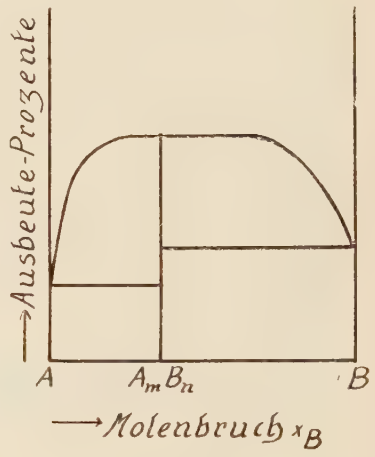

Fig. 10.

In dem System V_2O_5–CuO beobachten wir nun einen ganz andern Typ von Ausbeutekonzentrationskurven. Sind die beiden Komponenten A und

[1]) B. Neumann, Ztschr. Elektrochem. **38**, 306 (1932).

B des binären Systems befähigt, miteinander eine Verbindung zu bilden, die (da in diesem Falle der Schwefelsäurekatalyse die Sulfattensionen für die Katalyse maßgebend sind) ein Sulfat mit höheren Dissoziationsdrucken, als das der beiden Ausgangskomponenten bildet, so ergibt sich für das Ausbeutekonzentrationsdiagramm ein Typ, den die Kurve der Figur 10 wiedergibt. Liegen die beiden Komponenten im Mischungsverhältnis der neuen Verbindung A_mB_n vor, so wird sich an einem Kontakt dieser Zusammensetzung als Zwischenprodukt das Sulfat der Verbindung A_mB_n bilden, das entsprechend seinen höheren Dissoziationsdrucken die Katalyse bestimmt und die Ausbeute heraufsetzt. Beim Zufügen von A oder B werden dann dieselben Erscheinungen auftreten, wie wir sie schon bei der Kurve *1* der Fig. 9 besprochen haben, d. h. die reinen Komponenten A und B werden nur eine Art Trägerrolle bilden. Dieselbe Erscheinung kann auch auftreten, wenn die Verbindungsbildung nicht die Bildung eines neuen Sulfates als Zwischenverbindung veranlaßt, sondern die Veranlassung für das Entstehen eines anderen neuen monovarianten Gleichgewichtes zwischen den festen Phasen des Kontaktes und der Gasphase gibt. Diesen Typ der wechselseitigen Verstärkung von A und B entsprechen die Ausbeutekonzentrationskurven für 420° des Systems CuO–V_2O_5, die Kurven für 470, 500 und 525° in erster Annäherung. Bei den letzten Kurven tritt im Konzentrationsbereich von etwa 0,25 bis 0,45 V_2O_5 eine Treppenstufe auf, die durch das Auftreten einer neuen Verbindung, oder eines anderen monovarianten Gleichgewichtes bedingt sein muß. Daß bei 620 und 680° von einer Konzentration von 0,15, resp. 0,1% V_2O_5 die Ausbeuten konstant bleiben, beruht darauf, daß diese Ausbeuten schon die maximalen Gleichgewichtsausbeuten sind.

Tabelle 11.

1 CuO + 2 $VOSO_4$ (Versuch 1).

t°	p mm	Bemerkung	t°	p mm	Bemerkung
262	14		465	117	
358	31		505	250	Kondensat
383	82		525	335	
412	101		463	188	nur teilweise reversibel, kurz
431	159				
475	264	Temp. erniedrigt			abgepumpt, Kon-
400	204	nicht voll reversibel, kurz abgepumpt			densat entfernt.
			467	107	reproduzierbar
			452	68	reversibel
405	92	reproduzierbar, Temp. erniedrigt	530	287	bleibt schon etwas zurück, deshalb kräftig abgepumpt
287	54	nicht reversibel, kurz abgepumpt			
300	5		540	171	
330	8		475	67	nicht ganz reversibel, kurz abgepumpt
360	14				
367	15				
402	34		473	26	
415	61		495	46	
			479	37	
			540	200	

Zum Beweis, daß die Ausbeutekonzentrationskurven im binären System V_2O_5–CuO auf das Auftreten eines neuen Sulfates, resp. eines anderen monovarianten Gleichgewichtes zurückzuführen sind, wurden die Drucke gemessen, die sich einstellen, wenn man $VOSO_4$ mit CuO vermischt erhitzt.

Die an einem Gemisch von 2 Mol Vanadylsulfat und 1 Mol Kupferoxyd sich einstellenden Drucke nach Maßgabe ihrer zeitlichen Folge gibt die Tab. 11. Eingewogen wurden 1,199 g $VOSO_4$, die zunächst allein im Aluminiumblock und in der Vakuumapparatur getrocknet wurden (400°), und darauf soweit erhitzt wurden, bis sich die ersten reversiblen Drucke

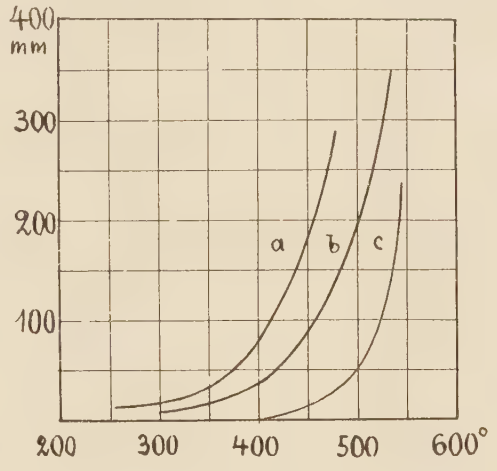

Fig. 11.

des $VOSO_4$ einstellten. Dann wurde nochmals kurz abgepumpt, abgekühlt und eine vorher bei 380° gut getrocknete Kupferoxydmenge von 0,286 g durch inniges Verreiben zugemischt. Nach dem Abpumpen von 18 und 24 mm Druck, die sich beim Anheizen von 180 bis 250° nicht reproduzierbar eingestellt hatten, ergaben sich die in der Tabelle 12 beobachteten Drucke, die auch in der Fig. 11 eingetragen sind. Wie diese Figur zeigt, ordnen sich die Drucke zu 3 Kurven, die jede in einem gewissen Bereich reproduzierbar sind. Dagegen sind die Werte der ersten Kurve nicht reversibel und die der zweiten bei höheren Drucken nur teilweise, bei niedrigen dagegen gut reversibel. Die letzte Kurve *c* entspricht den Dissoziationsdrucken des reinen $VOSO_4$, die mit den Werten von Neumann und Sonntag[1]) zusammenfallen. Das Aussehen des Bodenkörpers war schwarzbraun und wies gelbliche Flecken von V_2O_5 auf, entstanden durch die nachträgliche Dissoziation des $VOSO_4$. Der Gewichtsverlust betrug 0,0962 g bei einer Gesamteinwage von 1,4728 g. Diese Einwage setzte sich zusammen aus 1,189 g $VOSO_4$ und 0,2838 g CuO. Der Einwage an $VOSO_4$ entspricht eine Menge von 0,580 g

[1]) B. Neumann und A. Sonntag, Ztschr. Elektrochem. **39**, 801 (1933).

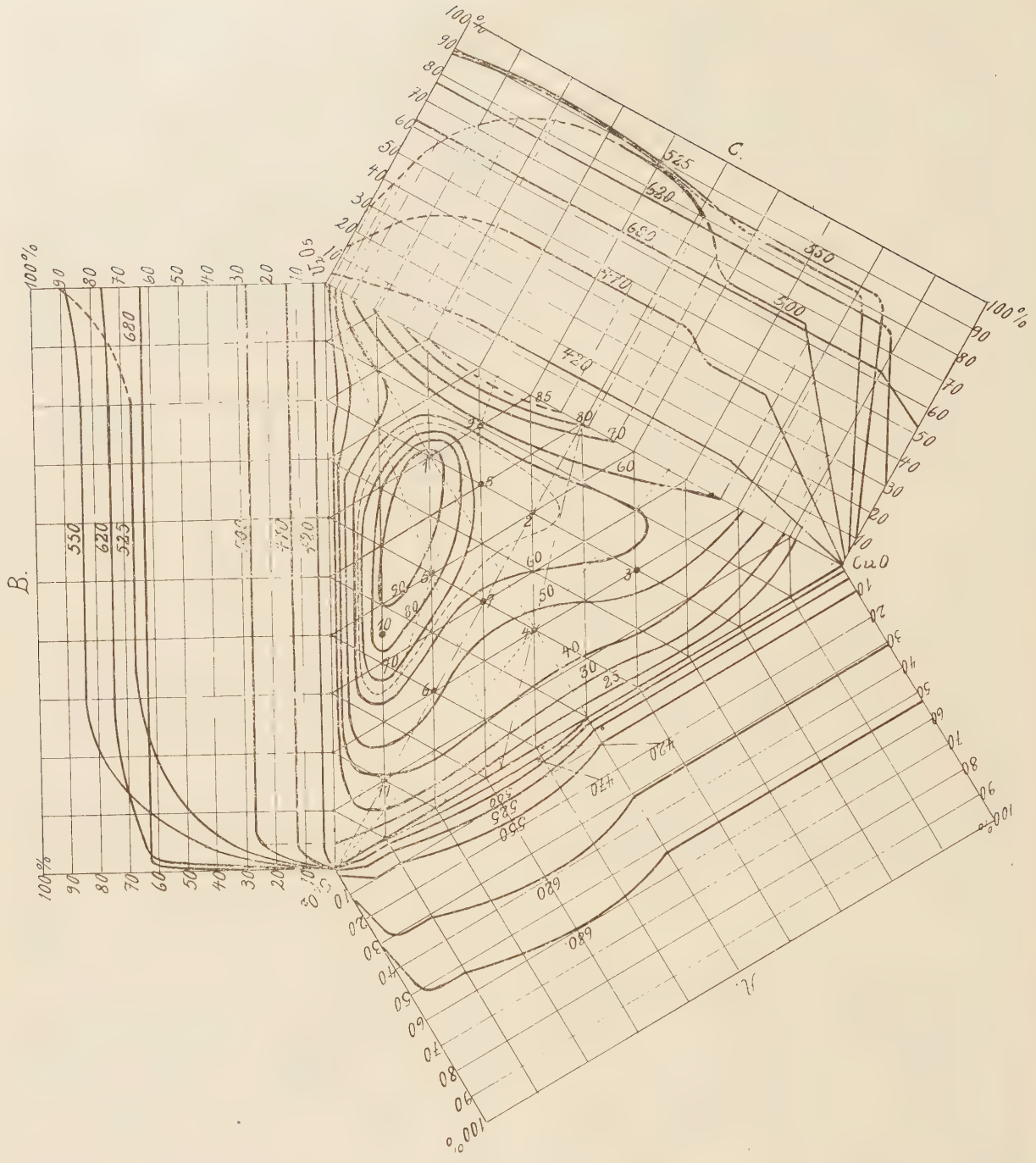

Fig. 12.

SO_3. Die bei den Druckeinstellungen frei gewordene 0,0962 g SO_3 ($SO_2 + O$) entsprechen also ungefähr $^1/_6$ dieser Menge.

In einem zweiten Versuch, bei dem 1,08 g $VOSO_4$ untermischt mit 0,26 g CuO eingewogen wurden, allerdings nicht bei einer so sorgfältigen Vortrocknung —, so daß sich im Laufe der Druckmessung an den kälteren Teilen der Apparatur eine immer stärkere Kondensatbildung (Oleum) einstellte —, wurden folgende Drucke beobachtet, siehe Tab. 12, Versuch 2. Hier waren zuerst die im Temperaturbereich von 140 bis 235° auftretenden Drucke mehrmals abgepumpt worden. Die beobachteten Drucke stimmen mit der Kurve *b* trotz des Kondensats überein. Der Rückstand war dunkel, ohne gelbe Flecken von V_2O_5.

Hiermit ist also gezeigt, daß durch Zumischung von CuO zum $VOSO_4$ die Tensionen des letzteren stark erhöht werden, also im binären System CuO-V_2O_5 erheblich instabilere Sulfate als das

Tabelle 12.

(Versuch 2).

t°	pmm	Bemerkung	t°	pmm	Bemerkung
240	3		537	424	
300	7		392	252	nicht voll reversibel
345	8				abgepumpt
365	19		392	26	abgepumpt
412	40		355	18	
425	58		374	23	
428	63		483	141	
455	98		504	217	abgepumpt
			510	133	

$VOSO_4$ und das $CuSO_4$ als Zwischenverbindung auftreten können. Das erklärt, daß das wirksamste Gemisch $CuO \cdot 2\ V_2O_5$ bei der Katalyse SO_3-Partialdrucke im Endgas liefern kann, vgl. Kurve *7*, Fig. 7, die höher sind als die SO_3-Drucke im Dissoziationsgleichgewicht des Vanadylsulfates, Kurve *1*[1]). Welchem Cu-V-Sulfat, resp. welchem monovarianten Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Kupfers und Vanadins mit $SO_3(SO_2)$ diese höheren SO_3-Drucke zugeordnet sind, kann auf Grund dieser beiden Versuche nicht entschieden werden (dazu bedarf es weit eingehenderer Untersuchungen). Dagegen genügen sie als Beweis, daß der Verstärkertyp der Wirksamkeitskonzentrationslinie, wie er im binären System CuO-V_2O_5 vorliegt, auf eine Verbindungsbildung der Komponenten untereinander zurückzuführen ist, die zur Einstellung neuer monovarianter Gleichgewichte mit höheren SO_3-Tensionen gegenüber dem Einstoff-System Veranlassung gibt.

Das Wirksamkeitskonzentrationsdiagramm der ternären Gemische.

Die Fig. 12 gibt dieses Diagramm für die Temperatur von 500° wieder. Die Konstruktion dieses Diagramms ist mit Hilfe der Ausbeutekonzentrationskurven für 500° der drei binären Systeme, die in den Nebenfiguren *A*, *B* und *C* enthalten sind, und auf Grund der Ergebnisse an den elf untersuchten ternären Gemischen (vgl. Fig. 6), deren Zusammensetzung durch die schwarzen Kreise im Dreiecksdiagramm wiedergegeben ist, durchgeführt. Die ausgezogenen Linien verbinden die Gemische, die bei der vorliegenden Temperatur dieselben Ausbeuten ergeben. Für je 10% Ausbeutesteigerung ist eine solche Kurve gezeichnet worden. Denkt man sich für jede einzelne ternäre Mischung die zugehörige Ausbeute senkrecht zur Zeichenebene aufgetragen, so erhält man in dem Prisma mit der Bodenfläche CuO–V_2O_5–SiO_2 und der Kantenlänge 0 bis 100% eine gewellte Fläche. Denkt man sich dieses Prisma in Abständen von 10:10% parallel den Bodenebenen geschnitten, so geben diese Schnittebenen mit der gewellten Ausbeutefläche Schnittkurven, deren senkrechte Projektion die ausgezogenen Kurven im Dreiecksdiagramm wiedergeben. Letzteres gestattet also rückwärts die gewellte Ausbeutefläche zu rekonstruieren. Man ersieht aus dem Diagramm, daß es bei den ternären Mischungen zwei Bezirke maximaler Ausbeuten gibt. Der eine liegt an der Kante CuO–V_2O_5 um die Zusammensetzung des binären Gemisches $CuO \cdot 2\ V_2O_5$, der andre schließt den Punkt *1* ein und reicht bis fast an den Punkt *5* und *10*. Die vorliegenden Ausbeuten im ternären Gemisch überschreiten bei Temperaturen bis zu 480° nicht die des binären Gemisches $CuO \cdot 2\ V_2O_5$ oder nur um ein geringes. Bei den maximalen Ausbeuten tritt eine gewisse Steigerung um etwa 5% ein. Das erweist, daß der Reaktionsmechanismus für den Ablauf der Katalyse in dem ternären System grundsätzlich derselbe ist wie in dem binären System und in erster Linie bestimmt wird durch das Verhalten des binären Systems CuO–V_2O_5. Der katalytische Vorgang wird also durch dieselben Teilreaktionen wiederzugeben sein, wie sie schon beim binären System CuO–V_2O_5 erläutert sind.

Fügt man zu einem solchen binären Gemisch des Systems CuO–V_2O_5 steigende Mengen von Kieselsäure, so nimmt, wie aus dem Diagramm abzulesen ist, bei Gehalten bis zu 0,2 V_2O_5 bei steigendem Kieselsäurezusatz die SO_3-Ausbeute regelmäßig ab, während bei höheren V_2O_5-Gehalten die Ausbeuten zuerst abnehmen, darauf ein Minimum und Maximum durchlaufen, um dann bis zur reinen Kieselsäure abzufallen. Beim Zusatz von V_2O_5 zu binären Gemischen CuO–SiO_2 steigen die Ausbeutemengen zuerst an, durchlaufen ein Maximum und fallen zur reinen V_2O_5 wieder ab. Ähnlich ist das Verhalten beim Zusatz steigender Mengen CuO zu binären Gemischen V_2O_5–SiO_2.

Angenähert dasselbe Bild zeigen auch die Wirksamkeitskonzentrationsdiagramme der ternären Mischungen für 475° (Fig. 13) und 450° (Fig. 14), nur daß sich hier die Ausdehnung der einzelnen Gebiete gleicher Wirksamkeit etwas verschieben.

Wie schon eingangs erwähnt worden war, ist es für das endgültige Verhalten der ternären Gemische gleichgültig, ob man sie aus den einzelnen Komponenten zusammenfügt oder aus entsprechend vorbehandelten Komponenten der binären Systeme. So läßt sich der Punkt *4* durch ein Gemisch von $CuO \cdot V_2O_5$ mit $CuO \cdot 2\ SiO_2$ erhalten, der Punkt *7* aus $CuO \cdot V_2O_5$ mit SiO_2 usw. Über weitere Beziehungen dieser Art im Diagramm geben die gestrichelten Geraden Aufschluß. Es war auch schon darauf hingewiesen worden, daß die Punkte *4* und *7* beim Zusammenmischen aus ihren drei Einzelkomponenten anfänglich erheblich höhere Ausbeuten lieferten als im stationären Zustand. Dies steht

[1]) Diese höheren Tensionen sind keine Sauerstoffdrucke, denn wenn man $CuO \cdot 2\ V_2O_5$ erhitzt, so stellen sich erst oberhalb 550° Sauerstoffdrucke ein, deren Zunahme mit der Temperatur die folgende Aufstellung zeigt.

t	583	608	643	659
p mm	16,5	19,0	103	175

vielleicht im Zusammenhang mit den Dissoziationsdrucken, die beim Mischen von CuO und $VOSO_4$ beobachtet wurden (Kurve *a* und *b*, Fig. 11).

Das Wirksamkeitskonzentrationsdiagramm des ternären Systems CuO–V_2O_5–SiO_2 ist in seiner Struktur also einfach. Es ist ausgezeichnet durch zwei Gebiete maximaler katalytischer Wirksamkeit, die bei V_2O_5-Gehalten zwischen 0,4 und 0,7 Mol V_2O_5 liegen. Diese beiden Gebiete sind getrennt durch ein Tal, dessen Sohle bei 0,1 SiO_2 liegt. Von

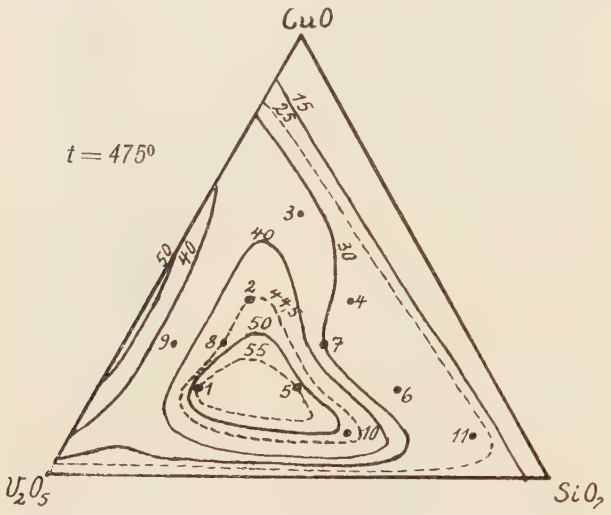

Fig. 13.

diesen beiden Gebieten maximaler Wirksamkeit fallen die Ausbeuten nach den Ecken ab. Dieser Abfall ist nach der SiO_2–V_2O_5-Seite steiler, nach der CuO–SiO_2-Seite flacher.

Die wirksamsten Kontakte sind also die ternären Gemische mit etwa 0,4 bis 0,6 V_2O_5, 0,2 bis 0,5 SiO_2 und 0,1 bis 0,25 CuO, ein Befund, der für die technische Ausnutzung der Vanadinsäure zu technischen Katalysatoren richtungsgebend ist.

Zusammenfassung.

Es wurde die katalytische Wirksamkeit von V_2O_5, CuO und SiO_2 sowohl einzeln als auch in ihren binären und ternären Gemischen bei der SO_3-Kontaktkatalyse untersucht. An Hand der festgestellten Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten der einzelnen Mischungen wurden die binären und ternären Wirksamkeits-Konzentrationsdiagramme gezeichnet. Zur Aufklärung des Mechanismus der katalytischen Wirksamkeit dieser Gemische wurden noch Druckmessungen von den in diesem System möglicherweise auftretenden Zwischenverbindungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß die Wirksamkeit der V_2O_5- und V_2O_5-SiO_2-Gemische im direkten Zusammenhang mit der Dissoziation des $VOSO_4$ steht. Für die Wirksamkeit des CuO und der CuO-SiO_2-Gemische konnte nachgewiesen werden, daß ihre obere Grenze durch das monovariante Gleichgewicht:

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = 4\,CuO + SO_2$$

bestimmt ist. Die Dissoziationsdruckmessungen haben in bezug auf das System CuO-V_2O_5 ergeben, daß die Verstärkerwirkung hier auf ein durch die Verbindungsbildung der beiden Komponenten bewirktes neues monovariantes Gleichgewicht mit höheren SO_3-Tensionen zurückzuführen ist. Dieses Gleichgewicht ist auch für die Wirksamkeit der ternären Gemische maßgebend.

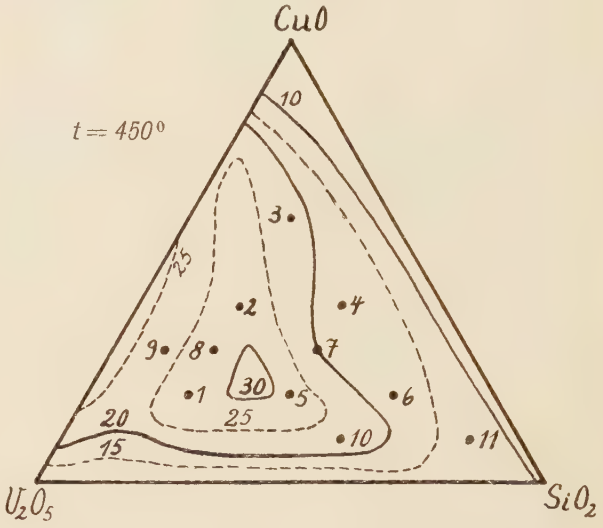

Fig. 14.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Direktor des Instituts für chemische Technologie, Herrn Professor Dr. phil. B. Neumann, gestatte ich mir, meinen ergebensten Dank für seine Anregung und Beratung auszusprechen. Auch sei es mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dozent Dr. phil. habil. C. Kröger für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit bestens zu danken.

Lebenslauf.

Am 16. August 1899 wurde ich, Rudolf Iwanowski, als Sohn des Hauptlehrers Richard Iwanowski und seiner Ehefrau Emma, geborene Gaertner, zu Hindenburg O/S geboren. Daselbst besuchte ich 5 Jahre die Volksschule und von 1910 bis 1913 das humanistische Gymnasium. Danach ging ich von 1913 bis 1916 auf das humanistische Gymnasium zu Gleiwitz O/S. Von hier aus wurde ich zum Militärdienst eingezogen, verwundet, und kehrte im August 1919 in meine Heimat Hindenburg O/S zurück und meldete mich beim Kriegsteilnehmerkursus an das humanistische Gymnasium zu Beuthen O/S, wo ich im Juli 1920 meine Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1920/21 wurde ich an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert und wandte mich dem Studium der Chemie zu. Im Februar 1931 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. Seit dieser Zeit war ich im Institut für Chemische Technologie der gleichen Hochschule mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig
Printed in Germany